doi: 10.20236/j.CJIAC.2026.11.002

董志豪，潘学文，孙畅，等. 内标归一化结合PLSR策略用于模拟核燃料中铀、钍的LIBS定量分析[J]. 中国无机分析化学，2026，16(11)：1980-1989.

Dong Zhihao, Pan Xuewen, Sun Chang, et al. Internal Standard Normalization Combined with PLSR for Quantitative Analysis of Uranium and Thorium in Simulated Nuclear Fuel by Laser-induced Breakdown Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2026, 16(11): 1980-1989.

内标归一化结合PLSR策略用于模拟核燃料中铀、钍的LIBS定量分析

董志豪[1,2]　潘学文[1]　孙 畅[1]　孙 宇[1]　刘玉敏[1,3]
吴正新[3]　刘小亮[1,2*]　邹春燕[2]

（1.东华理工大学 核技术应用教育部工程研究中心，南昌 330013；
2.中国科学院上海应用物理研究所 钍基核裂变能全国重点实验室，上海 201800；
3.深圳市核与辐射安全重点实验室 & 深圳大学 物理与光电工程学院，广东 深圳 518060）

摘　要　铀(U)、钍(Th)含量的在线监测是钍基熔盐堆(TMSR)燃料循环设计中的关键环节。为验证激光诱导击穿光谱(LIBS)同步定量分析U、Th的可行性，本文以高纯石墨为模拟基质，采用质量配比法(按质量比配料)制备了6种具有不同U_3O_8和ThO_2质量分数组合的压片样品(ThO_2质量分数4.99%～40.01%，U_3O_8质量分数0.97%～2.49%)，分别利用单变量定标法和偏最小二乘回归(PLSR)结合留一交叉验证(LOOCV)开展了定量分析研究。针对Th，筛选出3条特征谱线并对比拟合优度，确定Th Ⅰ 443.22 nm为最优分析谱线；采用C Ⅰ 247.85 nm内标归一化预处理后，有效抑制了基体效应与激光能量波动，使单变量模型的预测精度显著提升。以250～550 nm波段的数据为输入，构建多变量PLSR模型，使ThO_2在中高含量区间(ThO_2质量分数10%～40%)的预测相对误差均控制在9%以内。对于U，PLSR多变量模型有效克服了单变量法失效的问题，对5个样品成功实现了U_3O_8含量的有效预测。研究表明，内标归一化结合PLSR策略可显著提升石墨基模拟样品中U、Th的LIBS定量分析性能，但模型预测精度受校正集含量范围及基体组成的限制，后续需扩充校正集样品以提高极端条件下的泛化能力。该方法为LIBS技术向真实燃料体系在线监测应用的拓展提供了方法学基础与实验参考。

关键词　激光诱导击穿光谱；核燃料；定量分析；偏最小二乘回归

收稿日期：2026-09-01　**修回日期**：2026-09-08　**录用日期**：2026-09-09　**在线出版日期**：2026-09-14
Received：2026-09-01　**Revised**：2026-09-08　**Accepted**：2026-09-09　**Online published**：2026-09-14

基金项目：国家自然科学基金资助项目(12365021，12665024)；钍基核裂变能全国重点实验室开放基金资助项目(ThE202507)；江西省核技术应用教育部工程研究中心资助项目(HJSJYB2022-3，HJSJYB2022-4)；深圳市科技计划资助项目(ZDSYS20230626091501002)

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (12365021, 12665024); State Key Laboratory of Thorium Energy (ThE202507); Jiangxi Province Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education Funded Project (HJSJYB2022-3, HJSJYB2022-4); Shenzhen Science and Technology Program (ZDSYS20230626091501002)

作者简介：董志豪，男，硕士研究生，主要从事激光的光谱检测与智能算法等方面的研究。E-mail：18353570527@163.com

Author：Dong Zhihao, male, postgraduate student, mainly engaged in research on laser-based spectral detection and intelligent algorithms. Email：18353570527@163.com

*通信作者：刘小亮，男，副教授，主要从事激光光谱检测技术等方面的研究。E-mail：201960177@ecut.edu.cn

*Corresponding author：Liu Xiaoliang, male, associate professor, mainly engaged in research on laserbased spectroscopic detection techniques. Email：201960177@ecut.edu.cn

©Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

要点

1）内标归一化结合PLSR策略实现了石墨基模拟核燃料中U、Th的同步定量分析。

2）多变量校准策略有效克服了U/Th谱线严重重叠及基体干扰，显著提升了定量分析精度。

3）PLSR模型对Th中高含量区间的预测相对误差控制在10%以内，并实现了在Th强谱干扰下对U的有效预测。

中图分类号：O657.38　TL272　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**2095-1035(2026)11-1980-10

钍基熔盐堆(TMSR)凭借其钍(Th)资源利用率高、核废料产量低的优势，已成为第四代反应堆的重点候选堆型之一。在TMSR燃料循环中，铀(U)和钍(Th)含量的快速准确测定直接关系到反应堆临界安全控制与燃料燃耗管理[1]。当前，核材料中U、Th的定量分析主要依赖电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、X射线荧光光谱法及高纯锗γ能谱法[2-4]等。这些方法虽灵敏度高、准确度好，但通常需要复杂的样品消解或制样流程，检测周期长，且设备难以在强辐射场环境下原位部署，无法满足反应堆运行过程中对核燃料组分的实时在线监测需求[5]。

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy，LIBS)作为一种发射光谱分析技术，其基本原理是将脉冲激光聚焦于样品表面诱导产生高温等离子体，通过记录等离子体冷却过程中待测元素的特征辐射以实现成分定性与定量分析[6-8]。该技术的定性与定量分析能力已在冶金、地质、环境监测及文物保护等多个领域得到充分验证[9-13]。在核工业领域，LIBS的非接触式测量特性可显著降低操作分析人员在强辐射场中的受照风险，并减少二次核废料的产生，因而受到广泛关注[14]。

围绕U、Th等锕系元素的LIBS定量分析，国内外研究者已开展了诸多探索性工作[15-17]。在U同位素分析方面，法国原子能机构的Pietsch等[18]在低压环境下实现了铀同位素比值的LIBS测量，$^{238}U/^{235}U$的检测相对标准偏差(Relative standard deviation，RSD)约为5%；Doucet等[19]进一步在常压环境下使用便携式LIBS设备对丰度为0.7%和3.0%的^{235}U浓缩样品进行分析，测量相对误差为6%～8%。在化学计量学改进方面，Sarkar等将偏最小二乘回归(Partial Least Squares Regression，PLSR)与人工神经网络(Artificial Neural Network，ANN)相结合，建立了PLSR-ANN混合模型用于熔盐增殖堆模拟燃料中U含量的定量分析，利用PLSR的数据降维能力和ANN的非线性映射优势，有效提高了分析精度[20]。在基体效应与自吸收研究方面，Sarkar等[21]系统考察了Th-U混合氧化物中U的自吸收行为，发现当U质量分数超过20%时，除U Ⅱ 263.553 nm外，多数U特征谱线的定标曲线均呈现自吸收饱和效应。此外，Singh等[22]系统比较了1 064、532和266 nm三种激光波长对UO_2-ThO_2混合物中U质量分数(0～35%)定量分析的影响，结果表明266 nm紫外激光诱导的等离子体具有更低的连续背景和更高的激发效率，RSD控制在2%～3%。

上述研究表明，LIBS在核燃料中U、Th的定量检测方面已具备较好的技术基础[23-25]。然而，现有工作多集中于UO_2-ThO_2陶瓷或熔盐基质体系[26-27]，且大多针对单一元素，对石墨基模拟样品体系中U、Th两元素的LIBS同步定量分析研究尚不充分。如基体元素的强特征谱线及C_2分子带发射会对U/Th的弱信号造成光谱干扰，且U/Th特征谱线之间存在严重干扰，使常规单变量定标方法面临显著挑战。鉴于此，本文旨在系统评估内标归一化预处理与PLSR多变量校准策略同步定量分析模拟样品中U、Th的适用性，以期为LIBS技术在熔盐堆燃料循环在线监测中的应用提供方法学参考。

1　实验部分

1.1　样品制备

采用质量配比法制备了一系列U-Th核燃料模拟样品。以高纯石墨粉(纯度≥99.99%，粒度≤75 μm)为基底材料，采用万分之一电子天平分别准确称取不同质量比例的ThO_2粉末(纯度≥99.9%)、U_3O_8粉末(纯度≥99.9%)与石墨粉末，称量后配制成总质量为2 g的混合物。其中，ThO_2质量分数设计范围为4.99%～40.01%，U_3O_8质量分数设计范围为0.97%～2.49%，两者含量呈非同步变化以模拟不同燃料组分比例。将配制好的混合粉末置于聚四氟乙烯球磨罐中，加入玛瑙研磨球，在三维振荡混样机上混合4 h以确保均匀性。混合均匀后的粉末置于液压机中，在8 MPa压力下保压3 min以压制成直径20 mm、厚度约2.5 mm的圆片状样品。压制后的样品依次编号为S1－S6，各样品中ThO_2和U_3O_8的含量列于表1。

表1 样品编号及ThO_2和U_3O_8含量

Table 1 Sample numbers and corresponding ThO_2 and U_3O_8 concentrations

Compositions	Mass fraction/%					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
ThO_2	40.01	29.97	20.06	15.05	10.03	4.99
U_3O_8	0.97	1.53	2.49	2.23	1.75	1.26

1.2 实验

本实验所用LIBS系统主要由纳秒Nd：YAG激光器(波长532 nm，脉宽7 ns，重复频率10 Hz)、中阶梯光谱仪(Mechelle 5000，Andor，英国贝尔法斯特，分辨本领$\lambda/\Delta\lambda$=4000)、增强型电荷耦合器件(ICCD)(DH334-18F-03，Andor，iStar)、数字延时发生器(DG645)、三维移动样品台及计算机控制系统组成[28]。实验中，激光脉冲能量设为40 mJ，激光束经焦距为100 mm的石英透镜L_1垂直聚焦于样品表面，诱导产生高温等离子体；等离子体发射的辐射光经石英透镜组合(L_2+L_3)收集，耦合进入芯径50 μm的石英光纤，再传输至光谱仪分光并由ICCD检测记录。通过DG645实现激光触发与ICCD门控之间的时序同步，采集延迟时间及积分门宽分别设置为1和5 μs。

为防范含Th、U放射性气溶胶扩散至周围环境，样品置于透紫外石英玻璃样品盒内测量；测量过程中关闭通风系统以避免气流扰动对等离子体形态和光谱稳定性的影响，每次光谱测量后开启抽气泵通风2 min。为降低单次激光脉冲能量波动及样品表面不均匀性引起的光谱波动，采用扫描式烧蚀采集策略：每个光谱集由30个激光脉冲分别烧蚀样品表面30个不同位置所得光谱的平均构成，每个样品重复采集6组光谱，用于后续定量分析。

2 定标模型

2.1 单变量定标法

单变量定标法基于待测元素特征谱线强度与其含量间的线性正比关系，建立含量-强度校准曲线[29]。其模型表达式为：

$$C_i = a \cdot I_i + b \tag{1}$$

式中，C_i为第i个样品中待测元素的含量(质量分数，%)；I_i为相应特征谱线的积分强度(a.u.)；a为回归斜率；b为截距。

2.2 偏最小二乘法回归

PLSR综合了主成分分析、典型相关分析与多元线性回归的优势，适用于自变量(光谱波长变量)数量远大于样本量且变量间存在严重多重共线性的情况[30]。在PLSR建模过程中，通过同时分解光谱矩阵和含量矩阵并最大化两者协方差，提取对含量变化解释能力最强的潜在变量(Latent variables，LVs)。与单变量法相比，PLSR能够综合利用全谱信息，有效抑制基体效应、随机噪声及光谱重叠干扰对定量分析结果的影响[31-32]。

为保留单次光谱测量中包含的激光能量波动、样品表面微观不均匀性等信息，使模型在训练过程中充分学习这些非含量因素引起的光谱变异，从而增强模型鲁棒性。在PLSR建模中，每个样品采集的6组光谱分别作为独立观测样本纳入建模数据集。同时，模型的最优LVs个数通过五折交叉验证(5-fold cross-validation)确定。具体地，将校正集(5个样品)随机划分为5个子集，依次以其中4个子集训练模型并在剩余1个子集上验证，计算交叉验证均方根误差($RMSE_{CV}$)；在LVs个数为1～20的范围内遍历，以$RMSE_{CV}$最小值对应的LVs个数作为最优。为避免同一样品的重复光谱同时进入训练集和验证集造成数据泄漏，在数据划分时，将同一样品的6组光谱始终归属于同一子集。针对ThO_2和U_3O_8在各个样品中的预测，分别独立开展上述优化过程，所获得的最优LVs个数均位于4～6之间。

2.3 留一法交叉验证

鉴于本实验仅有6个样品，为充分利用有限样本并评估模型泛化能力，采用留一法交叉验证(Leave-one-out cross-validation，LOOCV)[33]进行模型验证。该方法每次将1个样品作为预测集，其余5个样品作为校正集训练模型，循环6次，直至每个样品均被预测一次。LOOCV在小样本条件下可最大限度利用有限数据进行模型训练，是小样本场景下的常用评估策略。模型性能以校正集均方根误差(Root Mean Square Error，RMSE)、预测相对误差(Relative Error，RE)和平均相对误差(Mean Relative Error，

MRE）为评价指标，其定义分别为：

$$\mathrm{RMSE}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}\left(y_i-\hat{y}_i\right)^2}{m}} \tag{2}$$

$$\mathrm{RE}=\frac{\left|\frac{\sum_{i=1}^{m}\hat{y}_i}{m}-y_i\right|}{y_i}\times 100\% \tag{3}$$

$$\mathrm{MRE}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\mathrm{RE}}{n} \tag{4}$$

式中，y_i表示样品中目标成分的已知含量（%），$\hat{y}_i$表示LIBS预测含量（%），m是光谱个数，n是样品的数目。

3　结果与讨论

3.1　LIBS光谱预处理

本实验所用光谱仪的探测范围为230～870 nm，经NIST原子光谱数据库[34]比对，在250～550 nm波段内，分布有大量U和Th的特征发射谱线，而高于550 nm的实测光谱中无明显U和Th的特征谱线。因此，本研究将250～550 nm确定为后续定量分析的有效波段。图1给出了S3样品在250～550 nm波段内的6次测量的平均光谱，经鉴定，该区间密集分布的大部分发射谱线归属于Th，且具有较高的谱线强度。这一特征一方面归因于样品中Th的配制含量相对较高（ThO_2质量分数为4.99%～40.01%），为能级跃迁提供了充足的粒子数布居；另一方面，Th原子及一价离子具有极为丰富的能级结构，在532 nm激光激发下表现出显著的跃迁概率，致使其特征谱线在整个分析波段内密集出现且强度占优。与之形成鲜明对比的是，能够明确归属的U特征谱线数量极为有限，且发射强度普遍偏弱。这一方面与U的激发效率较低有关[35]；而更根本的制约因素在于，如图1中插图所示，由于Th的强发射背景广泛存在，U的特征谱线几乎都会与Th的密集谱线在波长位置上高度重叠，使得U的弱信号始终被淹没于Th的谱峰之中，从而难以有效分辨和准确提取。这一谱线严重干扰的现状，构成了单变量法定量分析U的主要障碍。

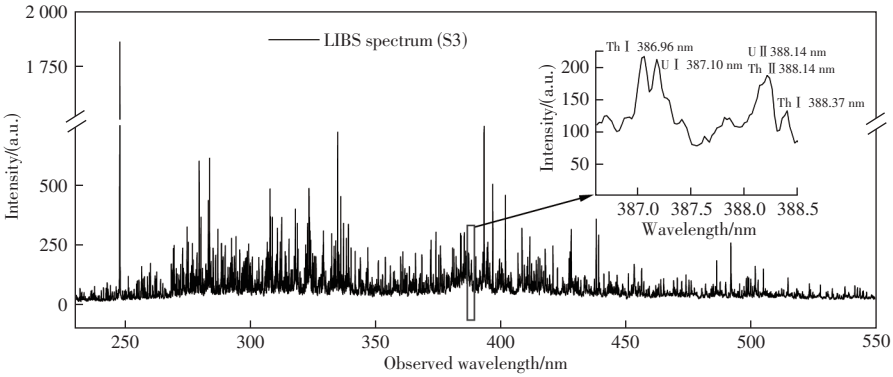


图1　钍铀混合物样品的LIBS平均光谱（S_3）

Figure 1　The average LIBS spectrum of U-Th mixture sample（S_3）.

在LIBS实验中，激光脉冲能量波动、样品表面不均匀性、环境扰动及自吸收效应等因素均可引起光谱信号涨落，进而干扰谱线强度与元素含量之间的线性响应。为抑制上述非分析因素引入的光谱变异，本研究采用内标归一化策略。碳作为样品的主要基体组分，其原子谱线C Ⅰ 247.85 nm谱线峰形对称、邻近干扰小、信号强度高，适合作为内标线。图2对比了归一化处理前后不同含量梯度样品的LIBS光谱。归一化前，Th谱线强度随含量单调递增趋势在低含量端（S_4—S_6）尚可分辨，但在高含量端（S_1—S_3）因激发波动和基线漂移而出现明显的强度倒置；而归一化后，各谱线的相对强度顺序与含量梯度的一致性显著改善，线性关系明显增强。对于U，归一化处理虽未改变其谱线本征强度偏低及波长位置与Th谱线重叠的物理事实，但使U特征峰与邻近Th谱线在强度维度上实现有效分离——原本被掩盖的梯度差异得以显现，为U相对强度与含量之间趋势关系的分析提供了可行的光谱基础。上述结果表明，以C Ⅰ 247.85 nm为内标归一化方法能够有效补偿激光能量涨落和样品表面差异等因素带来的信号波动，为后续单变量定标及PLSR多变量建模提供更可靠的光谱输入。

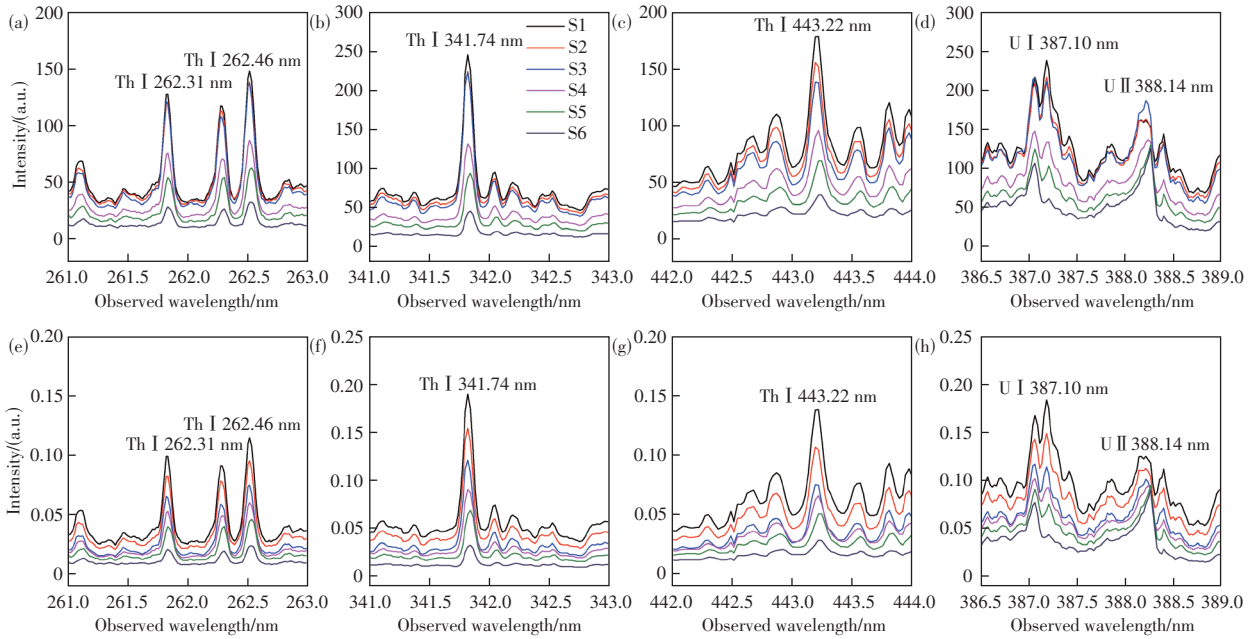


图2 不同含量梯度的钍铀混合物LIBS光谱图(a–d)归一化前各个波段的光谱对比图;(e–h)归一化后各个波段的光谱对比图

Figure 2 LIBS spectra of thorium-uranium mixtures at different concentration gradients: (a–d) Spectra before normalization; (e–h) Spectra after normalization.

为筛选出适用于单变量定标的Th特征分析线,以谱峰完整、邻近干扰小且信噪比高为原则,从Th的密集谱线中遴选出Th Ⅰ 262.31 nm、Th Ⅰ 341.74 nm和Th Ⅰ 443.22 nm三条分析线,并分别建立了归一化前后的峰面积与ThO_2含量之间的单变量定标曲线,如图3所示。其中峰面积为6次重复测量的平均值,误差棒为6次测量的标准偏差。三条谱线的决定系数R^2经归一化后分别由0.851 2、0.801 7和0.928 8提高至0.972 2、0.972 0和0.984 8,均有不同程度的提升。其中Th Ⅰ 443.22 nm分析线的线性响应最佳,拟合优度在归一化前后均为最高,故选定该谱线作为后续单变量定量分析ThO_2的特征谱线。然而,对于U,由于其特征谱线强度本征偏弱且几乎全部与Th谱线在波长位置上严重重叠,单变量定标所要求的“谱峰独立、背景干净”的基本前提无法满足,因此无法构建具有统计意义的单变量定标曲线。

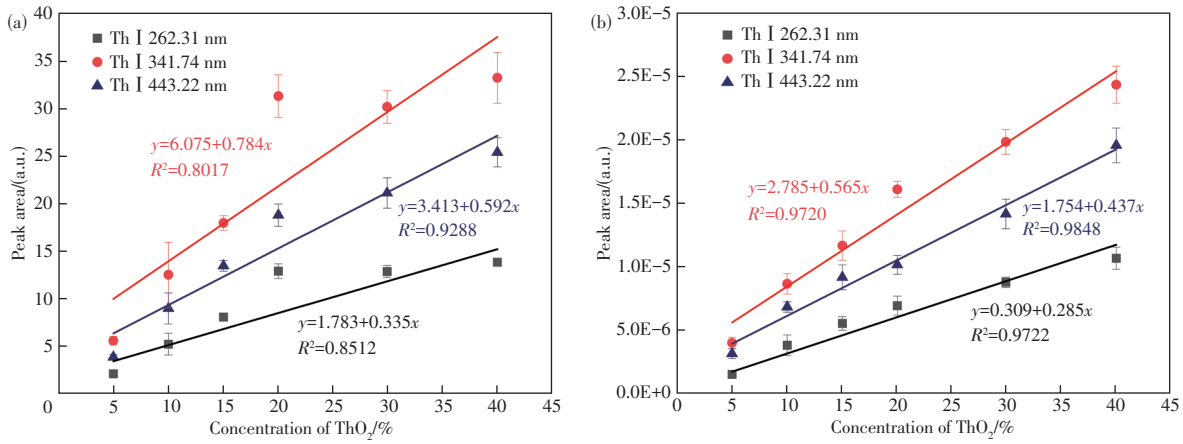


图3 (a)归一化前三条分析线采用单变量法的定标曲线;(b)归一化后三条分析线采用单变量法的定标曲线

Figure 3 Univariate calibration curves of the three analytical lines (a) before normalization and (b) after normalization.

3.2　ThO_2含量单变量分析结果

基于Th Ⅰ 443.22 nm分析线，采用单变量定标法结合留一交叉验证(LOOCV)对ThO_2含量进行定量分析。在留一法迭代过程中，每次以5个样品构建校正模型并对剩余1个样品进行预测，循环6次以获得全部样品的预测值。图4给出了归一化处理前后6个样品预测值及其RE的对比。从图4中可以看出，归一化后大部分样品的预测误差显著降低，其中S_6样品的改善最为明显——预测值由负值(物理意义上不成立)校正为正值，RE由170.02%降至66.58%。尽管归一化后S_2和S_5样品的RE有所上升(分别由0.41%和8.35%增至7.22%和21.46%)，但整体而言，归一化处理显著提升了低含量端样品的预测可靠性，并有效纠正了原始光谱在极端含量条件下的非物理预测。因此，后续分析均采用归一化后的光谱数据。

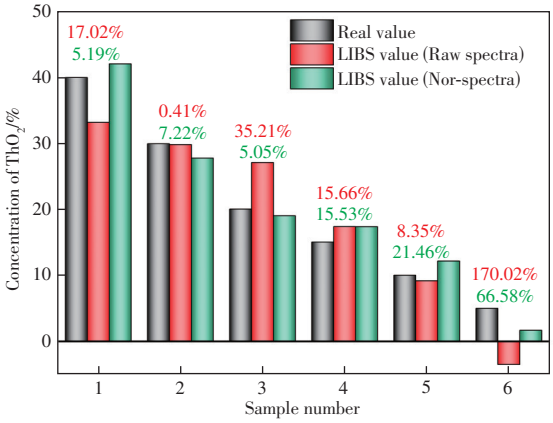


图4　归一化前后单变量法结合留一法的预测结果及其相对误差

Figure 4　Comparison of prediction results and relative errors of univariate LOOCV before and after normalization.

在LOOCV的每一次迭代中，校正集(5个样品)的建模性能以校正集均方根误差($RMSE_C$)及该校正模型对5个校正样品预测的MRE进行评价，6次迭代的统计结果汇总于图5。可以看出，所有迭代中校正集的MRE均高于5.96%，其中第1次迭代(即S_1样品作为预测集、S_2—S_6作为校正集)的MRE高达15.94%；$RMSE_C$在1.3175%～5.4202%波动，以第1次迭代为最大。上述结果表明，单变量模型的校正精度受校正集样品组成影响显著，且整体预测误差较大，尤其对低含量端样品的定量能力难以满足实际分析需求。这一局限性主要源于单变量模型仅依赖单一谱线信息，难以有效补偿激发波动、基体效应及谱线重叠等复杂干扰因素，故有必要引入多变量校准策略以提升分析性能。

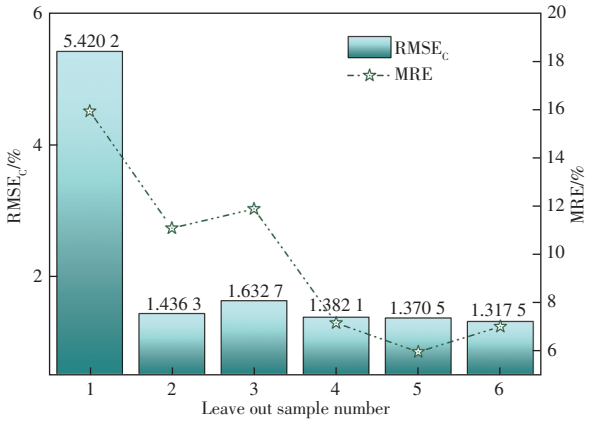


图5　归一化后单变量法LOOCV迭代中校正模型性能参数

Figure 5　Performance parameters of the univariate calibration model during LOOCV iterations after normalization.

3.3　ThO_2含量多变量分析结果

鉴于单变量模型对低含量ThO_2预测精度不足，进一步采用偏最小二乘回归(PLSR)方法对归一化后的光谱数据进行多变量定量分析。PLSR模型以250～550 nm全波段光谱强度为自变量，ThO_2含量为因变量，LVs通过五折交叉验证优化确定。图6给出了LOOCV中各校正集的$RMSE_C$与MRE。与单变量法结果(图5)相比，PLSR的$RMSE_C$显著下降——其中S_1样品校正集由单变量时的5.4202%降至0.9751%，6次迭代的$RMSE_C$均低于1.0047%；MRE也由单变量时的5.96%～15.94%整体降至10%以内。上述结果表明，PLSR通过综合利用全谱信息，能够有效补偿基体效应和谱线干扰对定量分析的影响，其校正模型稳定性与预测精度均显著优于单变量定标法。

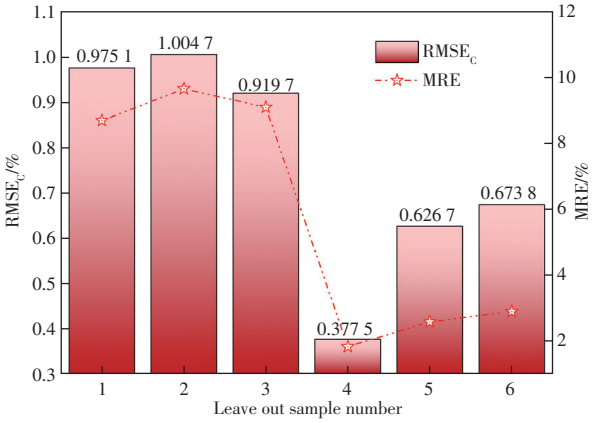


图6　LOOCV迭代中PLSR校正模型性能参数(ThO_2)

Figure 6　Performance parameters of the PLSR calibration model during LOOCV iterations(ThO_2).

图7展示了PLSR模型结合LOOCV法对6个样品中ThO_2含量的预测结果。其中，ThO_2含量为6次重复测量的平均值，误差棒为6次重复测量的相对偏差。从中可以看出，S_1—S_5样品的RE均小于9%，分别为2.66%、1.33%、5.22%、8.11%和2.60%，预测精度较单变量法显著提升。然而，S_6样品(ThO_2含量最低)的RE值虽小于单变量的最佳结果，但仍高达50.77%，表明模型在训练集含量范围边界处仍存在较大的外推误差。这主要归因于PLSR模型在校正阶段缺乏更低含量样本的约束，导致其对该含量区间光谱特征的学习不足。综合而言，PLSR在ThO_2中高含量区间(质量分数10%～40%)表现出良好的定量性能，低含量端的预测能力有待通过扩充校正集样品加以改善。

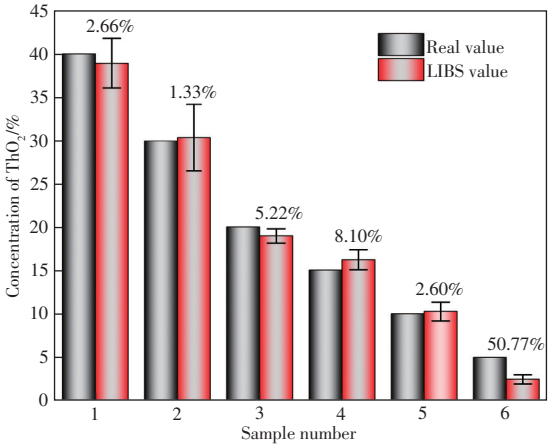


图7 PLSR法对ThO_2含量的预测结果及其相对误差

Figure 7 Prediction results and relative errors of ThO_2 content by PLSR method.

3.4 U_3O_8含量定量分析结果

单变量定标法因U缺乏独立、无干扰的特征谱线而无法构建有效的定标模型。PLSR方法利用250～550 nm全波段光谱信息，将U_3O_8含量与各波长处的强度变化进行多元回归，从而能够在Th密集谱线的严重干扰下提取U_3O_8含量变化引起的光谱差异信息。图8给出了PLSR结合LOOCV在各次迭代验证中的$RMSE_C$与MRE。结果显示6次迭代的$RMSE_C$值在0.0425%～0.2422%(质量分数)之间，均低于0.25%；其中针对S_4样品的校正集$RMSE_C$最低(0.0425%)，而S_5样品校正集的$RMSE_C$相对最高(0.2422%)。MRE方面，除针对S_5样品(10.98%)的情形外，其余条件下校正集的MRE均低于10%，最低为S_4样品的2.69%。上述结果表明，PLSR能够有效利用全谱信息提取U_3O_8含量的相关光谱信息，使得校正模型具有良好的稳定性。

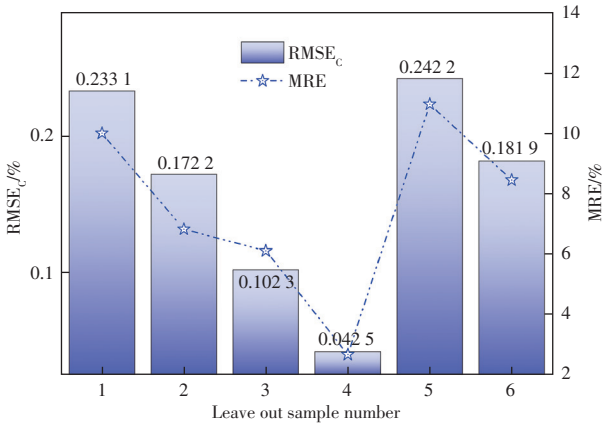


图8 LOOCV迭代过程中PLSR校正模型性能参数(U_3O_8)

Figure 8 Performance parameters of the PLSR calibration model during LOOCV iterations (U_3O_8).

图9展示了PLSR模型对6个样品中U_3O_8含量的预测结果。从图9中可以看出，PLSR模型对U_3O_8含量的预测精度呈现显著波动。S_1和S_3样品6次重复预测平均值的RE均低于1%(分别为0.53%和0.96%)，S_2、S_4和S_5样品分别为14.61%、12.55%和6.71%，也显示出较好的预测效果。然而，针对S_6样品中的U_3O_8，同ThO_2情形类似，RE值较大(70.74%)，预测精度显著下降。与前文分析一致，这一差异主要归因于校正集中缺乏相近基体组成样品，导致模型无法有效学习该基体条件下光谱特征与U_3O_8含量的映射关系。综合上述结果，PLSR方法能够在Th密集谱线干扰背景下实现U_3O_8含量的定量分析，但其预测精度高度依赖于校正集对基体组成范围的覆盖程度，对极端基体组成样品的定量能力有待进一步提高。

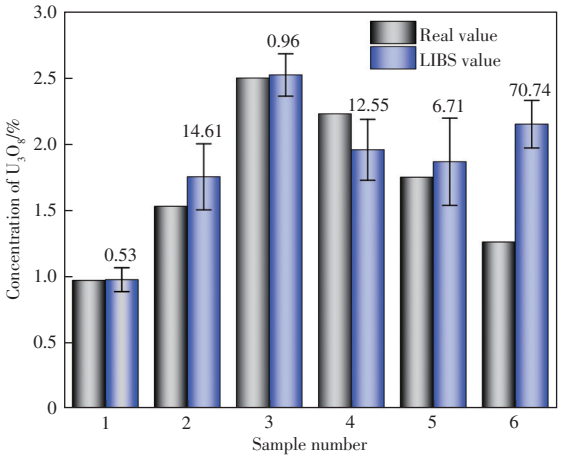


图9 PLSR法对U_3O_8含量预测结果及其相对误差

Figure 9 Prediction results and relative errors of U_3O_8 by PLSR method.

4　结论

以高纯石墨为模拟基质，制备了不同ThO_2/U_3O_8配比的压片样品，系统比较了单变量定标法与PLSR多变量回归模型对ThO_2、U_3O_8两种组分LIBS定量分析的性能。针对Th，通过对比三条特征谱线的定标曲线，确定Th Ⅰ 443.22 nm为最优分析线，采用C Ⅰ 247.85 nm内标归一化预处理后，有效抑制了激光能量波动和基体效应，单变量模型的预测精度显著提升。然而，U因其特征谱线本征激发效率低且与Th谱线严重重叠，难以构建有效的单变量定标模型。引入PLSR方法后，利用250～550 nm全波段光谱信息，ThO_2在中高含量区间(10%～40%)的RE均小于10%；对于U，S_1—S_5样品的预测相对误差均低于15%，实现了Th密集谱线干扰背景下U_3O_8含量的有效预测。值得注意的是，S_6样品中ThO_2含量处于全系列最低水平，PLSR模型对S_6样品中ThO_2和U_3O_8含量的预测误差均较大，这主要归因于校正集缺乏与该样品基体组成相近的样本，限制了模型在该含量区间的泛化能力，后续可通过扩充涵盖更广泛基体组成的校正样品集加以改进。综上所述，内标归一化结合PLSR策略可显著提升石墨基模拟样品中U和Th两种元素的LIBS定量分析性能。尽管当前研究基于模拟基质开展，且模型对极端基体组成样品的预测精度仍显不足，但该方法为LIBS技术向真实燃料体系在线监测应用的拓展提供了方法学基础与实验参考。

参考文献

[1] Zou Chunyan, Cai Xiangzhou, Yu Chenggang, et al. Transition to thorium fuel cycle for TMSR[J]. Nuclear Engineering and Design, 2018, 330: 420-428.

[2] Brandt F, Neumeier S, Schuppik T, et al. Conditioning of minor actinides in lanthanum monazite ceramics: a surrogate study with Europium[J]. Progress in Nuclear Energy, 2014, 72: 140-143.

[3] Özdemir S, Okumuş V, Dündar A, et al. Selective preconcentration of Lanthanum(Ⅲ) by Coriolus versicolor immobilised on Amberlite XAD-4 and its determination by ICP-OES[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2014, 94(6): 533-545.

[4] Kashiwabara T, Toda R, Fujinaga K, et al. Determination of host phase of lanthanum in deep-sea REY-rich mud by XAFS and μ-XRF using high-energy synchrotron radiation[J]. Chemistry Letters, 2014, 43(2): 199-200.

[5] Couris S, Hatziapostolou A, Anglos D, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): applications in environmental issues[C]//SPIE Proceedings, 1996, 2965: 83-87.

[6] Wang Zhe, Afgan M S, Gu Weilun, et al. Recent advances in laser-induced breakdown spectroscopy quantification: from fundamental understanding to data processing[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 143: 116385. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116385.

[7] Thomas J, Chandra Joshi H. Review on laser-induced breakdown spectroscopy: methodology and technical developments[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2024, 59(1): 124-155.

[8] 牛广辉，张业建，林庆宇. 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在低碳钢铁冶金行业的应用[J]. 中国无机分析化学，2024，14(2)：168-175.
Niu Guanghui, Zhang Yejian, Lin Qingyu. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in low-carbon steel metallurgy industry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(2): 168-175.

[9] Akhmetzhanov T F, Popov A M. Direct determination of lanthanides by LIBS in REE-rich ores: comparison between univariate and DoE based multivariate calibrations with respect to spectral resolution[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(11): 2330-2339.

[10] Sui Yiping, Zhang Lei, Sun Zhipeng, et al. Research on coal and rock recognition in coal mining based on artificial neural network models[J]. Applied Sciences, 2024, 14(2): 864. DOI: 10.3390/app14020864.

[11] Sneddon J, Lee Y I. Novel and recent applications of elemental determination by laser-induced breakdown spectrometry[J]. Analytical Letters, 1999, 32(11): 2143-2162.

[12] Piñon V, Giakoumaki A, Andrianakis M, et al. TriENA: a portable, hybrid multimode spectrometer combining diffuse reflectance, LED-induced fluorescence, and laser-induced breakdown spectroscopy for a holistic analysis of materials on monuments and objects of archaeological interest[J]. Analytical Chemistry, 2025, 97(49): 27276-27288.

[13] Zhang Ying, Zhang Tianlong, Li Hua. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2021, 181: 106218. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106218.

[14] Nakanishi R, Akaoka K, Wakaida I, et al. Fiber-optic LIBS using nitrogen gas emission for hardness assessment of simulated fuel debris[J]. Applied Optics, 2026, 65(16): 5308-5314.

[15] 舒开强，许应铜，高智星，等. 激光诱导击穿光谱对U的定量分析[J]. 中国无机分析化学，2024，14(2)：139-144.

Shu Kaiqiang, Xu Yingtong, Gao Zhixing, et al. Quantitative analysis of U by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(2): 139-144.

[16] Martin M Z, Allman S, Brice D J, et al. Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 74/75: 177-183.

[17] Barefield J E II, Judge E J, Berg J M, et al. Analysis and spectral assignments of mixed actinide oxide samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Applied Spectroscopy, 2013, 67(4): 433-440.

[18] Pietsch W, Petit A, Briand A. Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma-basic investigations and analytical results[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1998, 53(5): 751-761.

[19] Doucet F R, Lithgow G, Kosierb R, et al. Determination of isotope ratios using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(3): 536. DOI: 10.1039/c0ja00199f.

[20] Sarkar A, Mukherjee S, Singh M. Determination of the uranium elemental concentration in molten salt fuel using laser-induced breakdown spectroscopy with partial least squares-artificial neural network hybrid models[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, 187: 106329. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106329.

[21] Sarkar A, Alamelu D, Aggarwal S K. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of uranium in thorium-uranium mixed oxide fuel materials[J]. Talanta, 2009, 78(3): 800-804.

[22] Singh M, Sarkar A, Mao Xianglei, et al. Short Communication on "Direct compositional quantification of (U-Th)O_2-MOX nuclear fuel using ns-UV-LIBS and chemometric regression models"[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 484: 135-140.

[23] Sarkar A, Alamelu D, Aggarwal S K. Determination of trace constituents in thoria by laser induced breakdown spectrometry[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384(2): 158-162.

[24] Fichet P, Mauchien P, Moulin C. Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(9): 1111-1117.

[25] Bhatt B, Hudson Angeyo K, Dehayem-Kamadjeu A. LIBS development methodology for forensic nuclear materials analysis[J]. Analytical Methods, 2018, 10(7): 791-798.

[26] Han S K, Park S H, Ahn S K. Uranium measurements using laser-induced breakdown spectroscopy in lithium chloride-potassium chloride salt of pyroprocessing[J]. Plasma Science and Technology, 2020, 22(7): 074015. DOI: 10.1088/2058-6272/ab85bc.

[27] Han S K, Park S H, Ahn S K. Quantitative analysis of uranium in electro-recovery salt of pyroprocessing using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Plasma Science and Technology, 2021, 23(5): 055502. DOI: 10.1088/2058-6272/abed2d.

[28] Liu Xiaoliang, Rao Yimin, Liu Jinguang, et al. Quantitative analysis of gadolinium in thorium oxide matrix using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2022, 128(10): 192. DOI: 10.1007/s00340-022-07914-8.

[29] Poggialini F, Campanella B, Legnaioli S, et al. About the use of inverse calibration in laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 170: 105917. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105917.

[30] Boyd M, Porth B, Porth L, et al. The design of weather index insurance using principal component regression and partial least squares regression: the case of forage crops[J]. North American Actuarial Journal, 2020, 24(3): 355-369.

[31] Zhang Wen, Zhou Ran, Yang Ping, et al. Determination of chlorine with radical emission using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least square regression[J]. Talanta, 2019, 198: 93-96.

[32] Martínez J L, Saulo H, Escobar H B, et al. A new model selection criterion for partial least squares regression[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2017, 169: 64-78.

[33] Devangad P, Unnikrishnan V K, Nayak R, et al. Performance evaluation of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of rare earth elements in phosphate glasses[J]. Optical Materials, 2016, 52: 32-37.

[34] NIST Atomic Spectra Database[EB/OL]. https://physics.nist.gov/asd.

[35] Yu Xiang, Su Xuebin, Wang Zhe. Simultaneous determination of be and U in uranium-beryllium ore cores via LIBS-XRF fusion[J]. Atomic Spectroscopy, 2026, 47(1): 279. DOI: 10.46770/AS.2025.279.

Internal Standard Normalization Combined with PLSR for Quantitative Analysis of Uranium and Thorium in Simulated Nuclear Fuel by Laser-induced Breakdown Spectroscopy

Dong Zhihao[1,2], Pan Xuewen[1], Sun Chang[1], Sun Yu[1], Liu Yumin[1,3], Wu Zhengxin[3], Liu Xiaoliang[1,2*], Zou Chunyan[2]

(*1. Engineering Research Center of Nuclear Technology Application (East China University of Technology), Ministry of Education, Nanchang, Jiangxi 330013, China;*

2. State Key Laboratory of Thorium Energy, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

3. Shenzhen Key Laboratory of Nuclear and Radiation Safety & School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China)

Abstract The online monitoring of uranium (U) and thorium (Th) concentrations is a critical aspect of fuel cycle design in thorium-based molten salt reactors (TMSR). To verify the feasibility of synchronous quantitative analysis of U and Th by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), high-purity graphite was employed as a surrogate matrix, and pellet samples with six different U/Th concentration ratios (ThO_2: 4.99%—40.01%, U_3O_8: 0.97%—2.49%) were fabricated via the standard addition method. Quantitative analysis was performed using univariate calibration and partial least squares regression (PLSR) coupled with leave-one-out cross-validation (LOOCV). For Th element, three characteristic emission lines were screened and compared in terms of goodness of fit, from which the Th Ⅰ 443.22 nm line was identified as the optimal analytical line. Matrix effects and laser energy fluctuations were effectively mitigated following internal standard normalization with the C Ⅰ 247.85 nm line, leading to a marked improvement in the prediction accuracy of the univariate model. A multivariate PLSR model was constructed using the spectral range of 250—550 nm as input data, by which relative prediction errors for ThO_2 across the medium-to-high concentration range (10%—40% ThO_2) were constrained to within 9%. For U, the failure of the univariate approach was successfully overcome by the multivariate PLSR model, enabling reliable prediction of U_3O_8 concentrations across most samples. It is demonstrated that the quantitative performance of LIBS for U and Th in graphite-based surrogates is significantly enhanced through the synergistic internal standard normalization and PLSR strategy. Nevertheless, the predictive performance remains constrained by the concentration span and the representative coverage of the calibration set; thus, an expanded calibration set is warranted to improve generalization under extreme conditions. A methodological framework and experimental baseline are thereby provided for extending LIBS toward the on-line surveillance of actual nuclear fuel systems.

Keywords laser-induced breakdown spectroscopy; nuclear fuel; quantitative analysis; partial least squares regression

HIGHLIGHTS

1) Internal standard normalization combined with PLSR strategy enabled simultaneous quantitative analysis of U and Th in graphite-based simulated nuclear fuel.
2) The multivariate calibration strategy effectively overcame severe spectral overlap and matrix interferences between U and Th, significantly improving quantitative accuracy.
3) The PLSR model achieved prediction relative errors within 10% for Th in the mid-to-high concentration range, and enabled effective U quantification under strong Th spectral interference.